

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-041179

(43)Date of publication of application : 13.02.1998

(51)Int.Cl.

H01G 4/008

H01G 4/12

(21)Application number : 08-192435

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 22.07.1996

(72)Inventor : NAYA TADAKUNI
SANO KAZUKO

(54) METALLIC PASTE COMPOSITION FOR INNER ELECTRODE OF LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent gelation of metallic paste by adding a specified weight of at least one kind of additive selected from a group comprised of stearic acid, palmitic acid, myristic acid, L (+) ascorbic acid, ethylenediaminetetraacetic acid and tolyltriazole to metallic paste.

SOLUTION: Metallic paste for an inner electrode of a laminated ceramic capacitor is comprised of Ni conductive powder, organic vehicle, dilution solvent and additive. The additive is at least one kind selected from a group comprised of stearic acid, palmitic acid, myristic acid, L (+) ascorbic acid, ethylenediaminetetraacetic acid and tolyltriazole. A desirable addition amount of additive is 0.2 to 3.0 pts.wt. to 100 pts.wt. metallic paste. It can be added while metallic paste for an inner electrode is kneaded and prepared by a roll mill, etc., or added while organic vehicle is prepared.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 4 1 1 7 9

(43) 公開日 平成10年(1998)2月13日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G	4/008		H 0 1 G	1/01
	4/12	3 6 1		4/12 3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-192435

(22) 出願日 平成8年(1996)7月22日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 納谷 匡邦

東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属鉱

山株式会社電子事業本部内

(72) 発明者 佐野 和子

東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属鉱

山株式会社電子事業本部内

(74) 代理人 弁理士 鴨田 朝雄

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペースト組成物

(57) 【要約】

【課題】 積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペーストのゲル化を防止する。

【解決手段】 積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペースト100重量部に対して、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、L(+)アスコルビン酸、エチレンジアミン4酢酸、トリルトリアゾールからなる群の少なくとも1種を0.2~3.0重量部添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペースト100重量部に対して、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、L(+)-アスコルビン酸、エチレンジアミン4酢酸、トリルトリアゾールからなる群の少なくとも1種を0.2～3.0重量部添加したことを特徴とする積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペースト組成物。

【請求項2】 金属ペーストがPd、Ag/Pd、ニッケルのペーストである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペースト100重量部に対して、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、L(+)-アスコルビン酸、エチレンジアミン4酢酸、トリルトリアゾールからなる群の少なくとも1種を0.2～3.0重量部添加した後混練りすることを特徴とする積層セラミックコンデンサーのペースト組成物の製造方法。

【請求項4】 金属ペーストがPd、Ag/Pd、ニッケルのペーストである請求項3に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペーストの組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサーは、その内部が誘電体と内部電極が交互に重なった積層体からなり、その両端に外部電極を取りつけた構造をもつ。誘電体の素材には一般にチタン酸バリウムや、鉛を含むペロブスカイト型酸化物が用いられる。積層体を形成するには、例えば粉末化した誘電体をドクターブレード法によりシート状に成形した後（一般には「誘電体シート」と呼ばれる）、この表面に内部電極用金属ペーストをスクリーン印刷法にて形成し、乾燥させる。そして、このようにして得られたシート状部材（誘電体シート）を所定の枚数重ね、圧縮して圧着し、次いでベルト炉等の電気炉に装入し、有機ビヒクルを燃焼させ、ひき続き焼結を行う。

【0003】このようにして得た積層体の両端面を磨き、両端の内部電極を露出させた後、外部電極用ペーストに前記磨かれた端面を浸し、乾燥させ、再び電気炉に装入し、有機物の燃焼と外部電極用ペーストの焼結を連続して行って外部電極を形成する。このようにして得られた焼結体の外部電極鏡面にニッケルメッキと錫メッキを施して半田を外部電極に乗せ易くし、積層セラミックコンデンサーが完成する。一般には、有機ビヒクルに導電粉末や添加剤をロールミルなどで混練し、希釈溶剤を加え、内部電極用金属ペーストを作製する。内部電極用金属ペーストに用いられる導電粉末としては、Pd、Ag/Pd、Ni粉末などが用いられる。

【0004】このような内部電極用金属ペーストには様々な性質が要求されるが、特に重要とされるのは導電粉末の分散性と当該金属ペーストの粘度である。導電粉末の分散性が悪いと、焼成後に有効な電極面積が減少し、目的とするコンデンサーの容量が得られない等の問題がある。また、内部電極の表面粗さが大きくなるために、積層セラミックコンデンサーの耐電圧性が悪化する場合もある。

【0005】内部電極用金属ペーストの粘度には、大きく二つの要求がある。第一には、スクリーン印刷時の粘度が25～35の適正範囲内であることである。スクリーン印刷時の粘度が適正粘度範囲以上であると、レベリング、すなわち内部電極用金属ペーストの塗布後に生ずる印刷膜の平滑化作用が生じない。このため、膜表面の平滑性が悪化し、コンデンサーの耐電圧性が悪化した。膜厚が不均一になり、さらにはデラミネーションと呼ばれる内部構造欠陥の発生原因になったり、内部電極用金属ペーストがきちんと転写されずにカスレ等が発生し目的とする静電容量を得られなかったりする。第二には、長期保管時における粘度変化が小さいことである。長期保管時における内部電極用金属ペーストの粘度変化が大きい場合には、スクリーン印刷等において適正粘度範囲からはずれたものを使用することとなり、ペースト塗布性が著しく悪化する。

【0006】ペーストの粘度に関しては、内部電極用金属ペーストのゲル化で粘度調整が非常に困難なという現象がある。特に、近年多く用いられつつある内部電極用Niペーストは、その作製中においてゲル化してしまうという問題が顕著であった。このゲル化の原因等について明確にはわかってはいないが、金属粉末に付着している不純物、もしくは0.1μm以下の微小な金属粉末の触媒的活性により有機ビヒクル中の物質が縮合重合を起こし、高分子化する為と推定されている。

【0007】内部電極用金属ペーストがゲル化すると、粘度が非常に高くなり、スクリーン印刷時に必要な適正粘度範囲から外れ、このために誘電体シートへの内部電極用金属ペーストの転写が非常に困難になることがある。つまり粘度が高い為に印刷膜面にかすれが生じたり、メッシュ跡が残ったりして、目的とする静電容量が得られない場合がある。また、転写できたとしても、印刷後に生じる内部電極用金属ペーストのレベリングが行われず、印刷膜面にメッシュ跡が残ってしまう。この状態で焼成を行うと、内部電極膜として機能することができず、結果として目的とする静電容量が得られない。内部電極用金属ペーストのゲル化はロールミル混練中に発生するが多い。内部電極用金属ペーストがゲル化すると、その粘度が大きく上昇する為に、多くの場合、ロールミルによる混練が困難となり、内部電極用金属ペーストの製造そのものができなくなる。

【0008】一方、ゲル化した内部電極用金属ペースト

の粘度を低減させる為に希釈剤等を添加する場合がある。その場合には、希釈剤を大量に加える必要があり、内部電極用金属ペースト中に含まれる導電粉末の含有率を大きく低下させることになる。導電粉末の含有率が低い内部電極用金属ペーストは、焼成後に得られる膜厚が薄くなる傾向になる為に、印刷時の膜厚を厚くする必要がある。しかし、印刷膜が厚いという要因と希釈剤の含有率が多いという要因によって、乾燥工程中において希釈剤が蒸散しきれずに残ってしまい、焼成工程中に未蒸発の希釈剤が気化し、内部圧力となりデラミネーションの発生原因となる。

【0009】これらの理由から、ゲル化した内部電極用金属ペーストは積層セラミックコンデンサーには実質的に使用不可能である。以上のような理由から、積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペーストに発生するゲル化を抑制できる方法が求められていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記要求に基づいて、積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペーストのゲル化を防止できる添加剤を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する為に本発明は、積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペースト100重量部に対して、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、L(+)-アスコルビン酸、エチレンジアミン4酢酸、トリルトリアゾールからなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤を0.2~3.0重量部添加する。金属ペーストには、Pd、Ag/Pd、ニッケルのペーストが適している。

【0012】

【発明の実施の形態】本実施例による積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペーストは、Ni導電粉末、有機ビヒクル、希釈剤、添加剤から構成される。本発明における添加剤による抑制効果のメカニズムは、次のように考えられる。内部電極用金属ペーストがゲル化している状態とは、有機ビヒクル中に含まれている物質が、微小なNi粉末や不純物などの触媒効果により、縮合重合を起こし、高分子化がより進んだ状態と考えられる。本発明による添加物は、高分子化しているこれらの物質を加水分解し、低分子化させることで、ゲル化を抑制するものと考えられる。

【0013】本発明に基づき使用される金属粉末の粒径は、特に限定はされないが、一般的に用いられる粒径0.1~1.0μm程度が望ましい。有機ビヒクルには、エチルセルロースやポリビニルブチラール樹脂など、積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペーストに通常用いられる樹脂を用いれば良く、特に限定はされない。有機ビヒクルに用いられる溶剤としては一般的にターピネオールやブチルカルビトールを用いること

ができる。希釈溶剤としては、芳香族系炭化水素などを使用でき、特に限定はされない。

【0014】本発明における添加剤は、積層セラミックコンデンサーの内部電極用金属ペーストにおいて発生するゲル化を効果的に抑制する。この添加剤は、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、L(+)-アスコルビン酸、エチレンジアミン4酢酸、トリルトリアゾールからなる群から選ばれた少なくとも1種である。本発明における添加剤による抑制効果のメカニズムは、次のように考えられる。内部電極用金属ペーストがゲル化している状態とは、有機ビヒクル中に含まれている物質が、微小な金属粉末や不純物などの触媒効果により、縮合重合を起こし、高分子化がより進んだ状態と考えられる。本発明による添加物は、高分子化しているこれらの物質を加水分解し、低分子化させることで、ゲル化を抑制するものと考えられる。

【0015】ゲル化を防止する上記添加剤の添加方法については、内部電極用金属ペーストをロールミルなどによって、混練、作製する時に同時に添加しても良いし、有機ビヒクル作製時に同時に添加しても良い。また、内部電極用ペーストを作製した後に添加剤を添加しても良いが、添加剤がペースト中に分散しきれない場合があり、印刷膜の表面粗さが悪化する場合がある。従って、添加後に混練りすることが望ましい。

【0016】

【実施例】本発明について、組成例（実施例及び比較例）を用いて説明する。

【0017】(1)ペースト組成物の作製

ターピネオール（日本香料株式会社製）86重量部にエチルセルロース（ハーキュレス株式会社製）14重量部を軽く分散させた後、エアーモーターにて攪拌させながら50℃まで加熱して有機ビヒクルを作製した。上記有機ビヒクル27.5重量部、Ni粉（住友金属鉱山株式会社製SNP-130）60.0重量部、希釈溶剤（芳香族系炭化水素）12.5重量部を加え、さらに表1に従いゲル化防止添加剤を加えロールミルによって混練して、ペースト組成物を100g作製した。

【0018】表1において組成例1~5はステアリン酸を添加した場合、組成例6~10はパルミチン酸を添加した場合、組成例11~15はミリスチン酸を添加した場合、組成例21~25はエチレンジアミン4酢酸を添加した場合、組成例26~30はトリルトリアゾールを添加した場合である。組成例31~35は、ステアリン酸とパルミチン酸を混合して添加した場合、実施例36~40はミリスチン酸とL(+)-アスコルビン酸を混合して添加した場合、組成例41~45はステアリン酸とエチレンジアミン4酢酸を混合して添加した場合、組成例46~50はトリルトリアゾールとステアリン酸を混合して添加した場合である。組成例0は、添加剤を使用しない場合である。添加剤のうち、ステアリン酸（特

級)、パルミチン酸(特級)、ミリスチン酸(鹿1級)、L(+)-アスコルビン酸(鹿特級)は、それぞれ関東化学株式会社製を用い、トリルトリアゾールは白石カルシウム株式会社製を用いた。

【0019】(2) 評価

ゲル化の抑制効果を確認する方法としてペースト組成物の粘度を用いた。これは、ペースト組成物がゲル化している場合にはその粘度が大きく上昇するという現象を利用したものである。具体的には次のような方法で測定した。上記実施例のペースト組成物を作製した後、25℃の恒温槽中にて24時間保管した後、ブルックフィールド株式会社製HBT型回転粘度計を用い、25℃、100rpmの条件で測定した。この粘度を初期粘度値とした。初期粘度値の許容範囲としては、粘度測定の際の誤差なども考慮し $30 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以内とした。次に実施例のペースト組成物を作製後、25℃の恒温槽中にて240時間保管した後、同様にペースト組成物の粘度を測定し、添加剤によるゲル化抑制効果の持続性について評価した。初期粘度値とペースト作製後240時間経過後の粘度値を用いて、次式に従い粘度変化率(%)を算出した。

$$\text{【0020】 粘度変化率 (\%) = } \left\{ \left(\frac{\text{ペースト作製後 240 時間経過後の粘度値}}{\text{初期粘度値}} \right) - 1 \right\} \times 100$$

【0021】ゲル化抑制効果の許容範囲として、粘度測定の際の誤差なども考慮し、粘度変化率が $\pm 20\%$ 以内のものを効果があるとみなした。ゲル化抑制効果の持続性が不十分である場合には、時間経過と共にペーストが再びゲル化する為に粘度が大きく上昇し、粘度変化率は大きな+%として現れるはずである。総合評価として、

初期粘度値および粘度変化率の両項目について効果があるとみなされるものに○、効果が不十分とみなされるものに×をつけた。○をつけたものが本発明の実施例であり、×をつけたものが比較例である。

【0022】初期粘度値および粘度変化率、総合評価の結果を表1にした。表1の組成例1～30(添加剤が1種の場合)までの初期粘度値の測定結果から、いずれの添加剤を添加した場合でも一応はゲル化を抑制する効果が見られた。しかし、添加量が増加するにつれ初期粘度値は上昇する傾向にあり、3.5重量部以上の添加量では初期粘度値が適正範囲を超えてしまう。一方、粘度変化率をみると、添加量が0.2重量部以上のものについては、粘度変化率がいずれも $\pm 20\%$ 以内となっており十分なゲル化抑制効果持続性が見られるが、0.2重量部未満の添加量では粘度変化率が $+20\%$ 以上となっておりゲル化抑制効果の持続性が不十分であることが分かる。

【0023】組成例31～50までの初期粘度値の結果から、添加剤を2種混合して添加した場合でも、組成例1～30と同様にゲル化抑制効果が見られる。そして、粘度変化率の結果から、添加量が0.2重量部未満では許容範囲である $+20\%$ を越えており、ゲル化抑制効果持続性は不十分であること、また3.5重量部以上添加した場合ではゲル化抑制効果持続性は十分に確認できるものの、初期粘度値が適正範囲を超えてしまうことも組成例1～30と同様である。したがって、添加剤の添加量としては0.2～3.0重量部が望ましい。

【0024】

【表1】

組成例	添加剤名	添加量 (重量部)	初期粘度値 (Pa・s)	粘度変化率 (%)	総合評価
0	無し	無し	51	10	×
1	ステアリン酸	0.15	33	34	×
2	ステアリン酸	0.20	30	10	○
3	ステアリン酸	0.50	31	5	○
4	ステアリン酸	3.00	33	8	○
5	ステアリン酸	3.50	38	6	×
6	パルミチン酸	0.15	35	41	×
7	パルミチン酸	0.20	32	9	○
8	パルミチン酸	0.50	30	5	○
9	パルミチン酸	3.00	34	4	○
10	パルミチン酸	3.50	40	5	×
11	ミリスチン酸	0.15	34	38	×
12	ミリスチン酸	0.20	33	5	○
13	ミリスチン酸	0.50	27	0	○
14	ミリスチン酸	3.00	30	5	○
15	ミリスチン酸	3.50	36	8	×
16	L(+)-アスコルビン酸	0.15	32	24	×
17	L(+)-アスコルビン酸	0.20	34	7	○
18	L(+)-アスコルビン酸	0.50	31	4	○
19	L(+)-アスコルビン酸	3.00	29	2	○
20	L(+)-アスコルビン酸	3.50	37	6	×

21	エチレンジアミン4酢酸	0. 1 5	3 3	4 4	×
22	エチレンジアミン4酢酸	0. 2 0	3 1	1 1	○
23	エチレンジアミン4酢酸	0. 5 0	3 0	8	○
24	エチレンジアミン4酢酸	3. 0 0	2 9	- 5	○
25	エチレンジアミン4酢酸	3. 5 0	3 8	4	×
26	トリトリアゾール	0. 1 5	3 3	4 9	×
27	トリトリアゾール	0. 2 0	3 1	1 2	○
28	トリトリアゾール	0. 5 0	3 0	- 1 0	○
29	トリトリアゾール	3. 0 0	2 9	8	○
30	トリトリアゾール	3. 5 0	3 7	0	×
31	ステアリン酸 パルミチン酸	0. 0 8 0. 0 8	3 0	4 1	×
32	ステアリン酸 パルミチン酸	0. 1 0 0. 1 0	2 9	1 2	○
33	ステアリン酸 パルミチン酸	0. 2 5 0. 2 5	2 8	8	○
34	ステアリン酸 パルミチン酸	1. 5 0 1. 5 0	3 4	4	○
35	ステアリン酸 パルミチン酸	1. 7 5 1. 7 5	3 7	3	×
36	ミリスチン酸 L(+)-アスコルビン酸	0. 0 8 0. 0 8	3 5	5 2	×
37	ミリスチン酸 L(+)-アスコルビン酸	0. 1 0 0. 1 0	3 0	1 5	○
38	ミリスチン酸 L(+)-アスコルビン酸	0. 2 5 0. 2 5	2 9	1 1	○

11		12			
39	ミスチン酸 L(+)-アスコルビン酸	1.50 1.50	31	4	○
40	ミスチン酸 L(+)-アスコルビン酸	1.75 1.75	39	5	×
41	ステアリン酸 エチレンジアミン4酢酸	0.08 0.08	31	53	×
42	ステアリン酸 エチレンジアミン4酢酸	0.10 0.10	31	16	○
43	ステアリン酸 エチレンジアミン4酢酸	0.25 0.25	27	15	○
44	ステアリン酸 エチレンジアミン4酢酸	1.50 1.50	25	5	○
45	ステアリン酸 エチレンジアミン4酢酸	1.75 1.75	36	5	×
46	トリトリアゾール酸 ステアリン酸	0.08 0.08	30	55	×
47	トリトリアゾール酸 ステアリン酸	0.10 0.10	28	16	○
48	トリトリアゾール酸 ステアリン酸	0.25 0.25	27	-15	○
49	トリトリアゾール酸 ステアリン酸	1.50 1.50	25	-5	○
50	トリトリアゾール酸 ステアリン酸	1.75 1.75	36	5	×

【0025】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されているので、本発明による添加剤を添加することでゲル化の抑制

された積層セラミックコンデンサー内部電極用金属ペーストを得ることができる。